

Improvements in or relating to the manufacture of cellular polyurethanes

Patent number: FR1228289
Publication date: 1960-08-29
Inventor:
Applicant: ICI LTD
Classification:
- international:
- european: C08G18/18R
Application number: FR19590789084 19590311
Priority number(s): GB19580007930 19580312

Also published as:

GB879167 (A)
NL103386C (C)

Abstract not available for FR1228289

Abstract of correspondent: **GB879167**

Cellular polyurethanes are obtained by reacting polyisocyanates with hydroxyl group containing polymers in the presence of a catalyst of at least one tertiary amine salt of lactic acid. A list of suitable tertiary amines, to form the salt by reaction with lactic acid, in a solvent if necessary, is given. Optional additions to the polyurethane reaction are water, the condensates of Specification 879,166 and tri- b -chloroethyl phosphate. Specification 839,185 also is referred to. ALSO: Cellular polyurethanes are obtained by reacting polyisocyanates with hydroxyl group containing polymers in the presence of a catalyst of at least one tertiary amine salt of lactic acid. A list of suitable tertiary amines, to form the salt by reaction with lactic acid, in a solvent if necessary, is given. Optional additions to the polyurethane reaction are water, the condensates of Specification 879,166 and tri b chloroethyl phosphate. Specification 839,685 also is referred to.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 789.084

N° 1.228.289

Classification internationale :

C 08 g



Perfectionnements à la fabrication de polyuréthanes cellulaires.

Société dite : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

Demandé le 11 mars 1959, à 16^h 37^m, à Paris.

Délivré le 14 mars 1960. — Publié le 29 août 1960.

(2 demandes de brevets déposées en Grande-Bretagne les 12 mars 1958 et 18 février 1959, aux noms de la demanderesse et de MM. John Frederick CHAPMAN et Brian Francis JONES.)

La présente invention a trait à des perfectionnements à la fabrication de polyuréthanes cellulaires.

Dans la fabrication de polyuréthanes cellulaires à partir de polyisocyanates et de polymères contenant des groupes hydroxyle, tels que les polyesters, les polyéthers, ou les polyesteramides, il a été proposé d'appliquer un grand nombre de catalyseurs variés. Ainsi, dans la demande de brevet britannique n° 34.412/55 du 1^{er} décembre 1955 ayant pour titre : « Improvements in relating to the manufacture of cellular or polymeric materials », on propose d'avoir recours à des sels d'amines tertiaires avec des acides organiques.

La demanderesse vient de constater que les sels d'amines tertiaires avec un acide particulier sont particulièrement intéressants pour garantir la facilité de fabrication d'excellents polyuréthanes cellulaires.

Ainsi, la présente invention offre un procédé de fabrication de polyuréthanes cellulaires à partir de polyisocyanates, de polymères contenant des groupes hydroxyle tels que des polyesters, des polyéthers ou des polyesteramides et, si on le désire, de l'eau et d'autres agents, procédé caractérisé par le fait que l'on a recours comme catalyseur à au moins un sel d'amine tertiaire de l'acide lactique.

Le catalyseur auquel on a recours dans le procédé de la présente invention peut être à base d'une amine tertiaire quelconque; ainsi, par exemple, l'amine tertiaire peut être la triéthylamine, la N:N'-diméthyl-cyclohexylamine, la N-éthyl-morpholine, le 2-(2'-diéthylaminoéthoxy)-propionitrile, la trinonylamine, la N:N:N':N'-tétraéthylhexaméthylène-diamine, le N-(3-diéthylaminopropyl)-succinimide, le carbanilate de 2-diéthylaminoéthyle, le bêta-diéthylaminoéthanol, la triéthanolamine, la N-éthylpipéridine. Un catalyseur particulièrement intéressant est le lactate de N:N-diméthylbenzylamine; lorsqu'on a recours à ce catalyseur dans

la fabrication de polyuréthanes cellulaires, on peut obtenir une matière mousse d'une excellente texture (souvent meilleure que celle d'une mousse non catalysée), mais ayant une densité beaucoup plus faible que ce qu'il est possible d'obtenir en ayant recours au mélange non catalysé. En particulier, cette diminution de la densité est obtenue sans réduction exagérée du temps disponible pour le mélange des constituants avant que le moussage actif commence, et pendant toute la réaction une fraction seulement de l'odeur de l'amine libre est libérée.

Mis à part le recours à la classe particulière de catalyseurs, les détails de la mise en œuvre du procédé de la présente invention sont ceux définis dans la technique antérieure concernant la fabrication de polyuréthanes cellulaires. Ainsi, on mélange des polyisocyanates tels que les tolylène- ou diphenylméthane-diisocyanates ou le triphénylméthane-tirisocyanate, tels quels ou sous la forme de leurs dérivés fonctionnels, avec les polymères contenant des groupes hydroxy, habituellement en présence de quantités d'eau soigneusement réglées, et tout en ajoutant d'autres agents si on le désire. Lorsque le polymère contenant le groupe hydroxy est linéaire ou seulement légèrement ramifié, le polyuréthane ainsi obtenu est habituellement flexible; lorsque le polymère est considérablement ramifié ou réticulé, le polyuréthane est habituellement rigide.

On peut facilement fabriquer les catalyseurs auxquels on a recours dans la présente invention en faisant réagir ensemble l'amine et l'acide lactique, facultativement en présence d'un solvant ou d'un diluant. On peut avoir recours à eux sous la forme de composés purs, ou bien, ce qui est très commode, sous forme de solutions aqueuses; dans ce dernier cas, on règle de préférence la dilution de la solution de manière à assurer l'addition simultanée de la quantité désirée d'eau et de catalyseur. Les proportions de catalyseur qui convien-

nent sont comprises entre environ 1 et 20 %, et habituellement entre 5 et 12 % du poids du polyester.

Le procédé de la présente invention permet de disposer d'un temps suffisant pour mélanger de manière satisfaisante les ingrédients dans des conditions pratiques, et assure néanmoins un équilibre satisfaisant des réactions de moussage et de mûrissement, si bien que l'on obtient un excellent produit cellulaire, ayant habituellement une densité avantageusement faible, suivant les proportions des ingrédients auxquels on a recours.

Les exemples suivants, dans lesquels les parties et pourcentages sont exprimés en poids, sont donnés à titre illustratif et non limitatif de la présente invention.

Exemple 1. — Dans 100 parties du polymère liquide préparé en faisant réagir 272 parties de pentaérythritol et 630 parties de 1:3-butylène glycol avec 876 parties d'acide adipique et 142 parties d'anhydride phtalique, et ayant un indice d'acide de 6,8 mg de KOH par gramme, un indice d'hydroxyle de 7,1 mg de KOH par gramme et une viscosité de 503 poises à 25 °C, on mélange 4 parties d'eau, 1 partie du produit de condensation de l'octyl-crésol avec 9,5 moles d'oxyde d'éthylène et 15 parties de phosphate de tri-bêta-chloroéthyle. A ce mélange, on ajoute 120 parties d'une composition de diphénylméthane-diisocyanate, et on mélange le tout en agitant pendant 3 minutes. On verse ensuite le mélange dans un moule, où il réagit en donnant un produit mousse ayant une densité de 0,048 et une résistance à la compression de 50 kg pour un cube de 50,8 mm de côté.

Si, dans le même mélange de résine/eau/agent tensio-actif phosphate de tri-bêta-chloroéthyle, que celui cité ci-dessus, on introduit tout en agitant 10 parties d'une solution aqueuse à 66 % de lactate de diméthylbenzylamine et que l'on ajoute par la suite 160 parties de la même composition de diphénylméthane-diisocyanate, une action vigoureuse de moussage commence une minute et demie après le premier mélange, et il se forme un produit uniformément mousse ayant une densité de 0,027 et une résistance à la compression de 13,6 kg pour un cube de 50,8 mm de côté.

On obtient la composition de diphénylméthane-diisocyanate à laquelle on a recours dans cet exemple en phosgénant un diamine-diphénylméthane brut obtenu de la manière suivante :

On fait réagir 1 mole de formaldéhyde avec 4 moles d'aniline et 1 mole d'acide chlorhydrique aqueux, tout d'abord à 0 °C et finalement à une température comprise entre 70 et 90 °C pendant environ 6 heures. On neutralise le produit, on sépare l'huile et on chasse par distillation sous pression réduite l'aniline non traitée. Le diamino-diphénylméthane ainsi préparé contient environ

15 % en poids de polyamines qui sont principalement formées de triamines ainsi que de 2,4',4,4'-diaminodiphénylméthane. On ajoute cette diamine brute, sous la forme d'une solution dans le *o*-dichlorobenzène, à une solution formée d'au moins une proportion molaire de phosgène dissoute dans du *o*-dichlorobenzène, à une température d'environ 0 °C, le mélange étant soumis à agitation en absence d'humidité. On traite la suspension résultante du produit réactionnel chlorure-chlorhydrate de carbamyle par davantage de phosgène à une température comprise entre 165 °C et 175 °C jusqu'à ce que la réaction soit achevée, ce qui est indiqué par l'absence de gaz chlorhydrique dans les gaz qui sortent. On fait ensuite passer dans le mélange un courant rapide d'azote pendant plusieurs heures à une température comprise entre 165 et 175 °C en vue de séparer le phosgène dissous.

On sépare par filtration toute la matière non dissoute du mélange réactionnel et on sépare sensiblement tout le *o*-dichlorobenzène du filtrat par distillation sous une pression de 20 à 30 mm, et à une température s'élevant jusqu'à 160 à 170 °C. La composition de diphénylméthane-diisocyanate résultante a une teneur d'environ 87 % en diphénylméthane-diisocyanate et une teneur en chlore ionisable de 0,4 %.

Exemple 2. — A 100 parties du polyester auquel on a eu recours dans l'exemple 1, on ajoute 2 parties d'eau, 1 partie du produit de condensation de l'octyl-crésol avec 9,5 moles d'oxyde d'éthylène, 15 parties de phosphate de tri-bêta-chloroéthyle et 12,5 parties d'une solution à 66 % de lactate de diméthylbenzylamine dans l'eau. A ce mélange on ajoute 150 parties de la composition de diphénylméthane-diisocyanate de l'exemple 1, et on agite le tout pendant une minute et demie avant de faire mousser dans un moule, ce qui donne un produit ayant une densité de 0,024 et une résistance à la compression de 11,5 kg pour un cube de 50,8 mm de côté.

Exemple 3. — Dans 100 parties du polymère liquide préparé en faisant réagir 3 577 parties d'huile de ricin avec 609 parties d'acide citrique et ayant un indice d'acide compris entre 55 et 67 mg de KOH par gramme et une viscosité comprise entre 350 et 500 poises à 20 °C, on ajoute 4 parties d'eau, 1 partie du produit de condensation de l'octyl-crésol avec 9,5 moles d'oxyde d'éthylène, 15 parties de phosphate de tri-bêta-chloroéthyle et 5 parties de diméthylbenzylamine. Au mélange soigneusement agité on ajoute 100 parties de la composition de diphénylméthane-diisocyanate de l'exemple 1 et une rapide et vigoureuse réaction commence après 25 secondes d'agitation, et donne un produit mousse ayant une texture grossière et une densité de 0,029-0,030. Une odeur

désagréable d'amine tertiaire est apparente.

Si dans le mélange de résines ci-dessus, on remplace les 5 parties de diméthylbenzylamine libre par 12,5 parties d'une solution aqueuse à 66 % de lactate de diméthylbenzylamine, le mélange étant agité à fond, et que l'on ajoute 100 parties de la composition de diphenylméthane-diisocyanate de l'exemple 1, c'est après une durée de mélange de 1 minute que la réaction de moussage vigoureuse commence, et cette réaction donne une mousse ayant une texture fine et une densité de 0,029-0,030, avec seulement une trace de l'odeur de l'amine libre perceptible.

RÉSUMÉ

A. Procédé de fabrication de polyuréthanes cellulaires à partir de polyisocyanates, de polymères contenant des groupes hydroxyle tels que polyesters, polyéthers ou polyesteramides et, si on le désire, de l'eau et d'autres agents, procédé carac-

térisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° On a recours comme catalyseur à au moins un sel d'amine tertiaire de l'acide lactique;

2° On a recours comme catalyseur au lactate de N:N-diméthylbenzylamine;

3° La quantité de catalyseur à laquelle on a recours est comprise entre 1 et 20 % du poids du polyester, et de préférence entre 5 % et 12 % du poids dudit polyester.

B. A titre de produits industriels, polyuréthanes cellulaires obtenus au moyen du procédé défini en A ci-dessus ou par tout autre procédé leur conférant les mêmes caractéristiques.

Société dite :

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

Par procuration :

SIMONNOT, RINUY & BLUNDELL